

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

D 06 n, 3/00
C 03 c, 25/02

52

Deutsche Kl.:

8 1, 4
32 b, 25/02

Behördeneigentum

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2050 467

Aktenzeichen: P 20 50 467.0

Anmeldetag: 15. Mai 1970

Offenlegungstag: 13. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

34

Unionspriorität

32

Datum: 15. Mai 1969

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 825035

54

Bezeichnung: Verbundstoff

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: 2 023 968

71

Anmelder: Dow Corning Corp., Midland, Mich. (V. St. A.)

Vertreter: Maas, I. M., Dr.; Pfeiffer, W. G., Dr.; Voithenleitner, F., Dr.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Plueddemann, Edwin Paul, Midland, Mich. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2050467

Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, U.S.A. 2050467

Verbundstoff

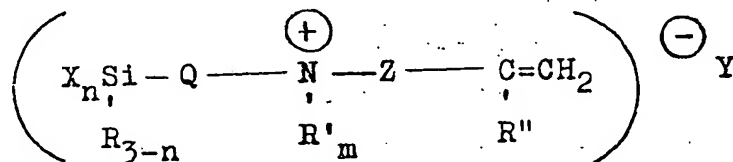
Organosiliciumverbindungen mit Aminosubstituenten sind bereits mit großem Erfolg als Kupplungsmittel zur Verbesserung der Haftung von polymeren Stoffen an siliciumhaltigen Substraten verwendet worden. Aminopropylsubstituierte Silane und aminoäthylaminopropylsubstituierte Silane sind beispielhaft für die Organosiliciumverbindungen, die in Verbindung mit Phenol- und Melaminharzen für solche Bindungen verwendet werden. Äthylenisch ungesättigte Silane, z.B. Vinyltrichlorsilan, werden für solche Anwendungen zur Verbindung mit Vinylpolymeren verwendet. Dagegen wurden Silane mit Aminofunktionen bisher nicht als einzige Kupplungskomponente für Vinylpolymere verwendet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß mit den hierin beschriebenen Kupplungsmitteln eine ausgezeichnete Haftung von Polymeren an festen organischen Materialien, insbesondere an siliciumhaltigen Oberflächen erzielt wird. Beispielsweise wird die Haftung von Vinylpolymeren an der Oberfläche von siliciumhaltigen Verstärkungsmitteln stark verbessert, wenn ungesättigte Silane mit Aminofunktionen der hierin beschriebenen Art in ihrer kationischen Form als Kupplungsmittel auf solche Oberflächen aufgebracht werden. Diese Kupplungsmittel können auch als Schlichte auf Glasfasern angewandt werden, um statische Aufladungen der Fasern auf ein Minimum zu beschränken.

Gegenstand der Erfindung sind neue kationische Organosiliciumverbindungen, die als Kupplungsmittel vorteilhaft sind.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Erzeugnisse aus Vinylpolymeren und siliciumhaltigen Verstärkungstoffen mit hoher Festigkeit.

Die Erfindung umfaßt Stoffe der allgemeinen Formel



deren Hydrolysate und partielle Hydrolysate, worin

X -OH oder einen hydrolysierbaren Rest,

R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

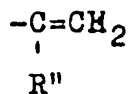
Q einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, der Sauerstoff in Form von Gruppen $-\text{COC}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{COC}}}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ oder

$-\text{COH}$ oder Stickstoff in Form von $\text{R}''\text{N}-$ enthält,

R' ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen heterocyclischen organischen Rest mit einem Stickstoffatom als Ringatom,

m 1 oder 2,

Z einen zweiwertigen organischen Rest mit einer Doppelbindung, die mit der Gruppierung



konjugiert ist, wobei Z mit dem Stickstoffatom über eine C-N-Bindung verbunden ist,

R'' ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest,

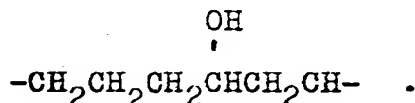
n 1, 2 oder 3 und

Y ein Säureanion bedeutet.

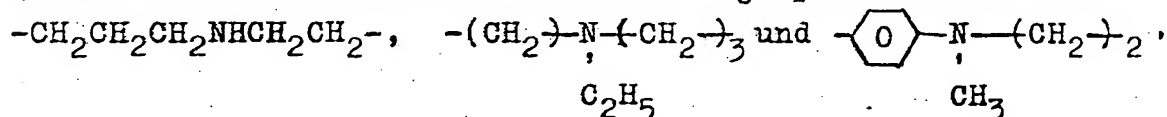
Wie oben angegeben bedeutet X die Hydroxygruppe oder hydrolysierbare Reste, z.B. Alkoxyreste, Aryloxyreste, Halogenatome, Acyloxyreste, Ketoximreste oder Aminreste. Der Begriff "hydrolysierbare Gruppe" wie er hierin verwendet wird, bezeichnet jeden beliebigen Rest, der mit Wasser bei Raumtemperatur unter Bildung eines Silanols reagiert.

R bedeutet einen niederen Alkylrest, der nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthält. An dasselbe Siliciumatom können gleiche oder verschiedene Substituenten R gebunden sein.

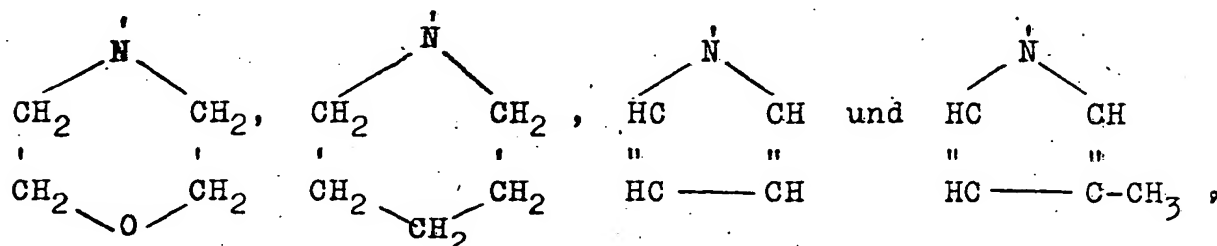
Die Brückengruppe Q zwischen dem Siliciumatom und dem Stickstoffatom besteht für die erfindungsgemäßen Zwecke aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, der in Form von Carbonyl-, Äther-, Ester- oder Hydroxygruppen vorliegt, oder Stickstoff in Form einer Aminogruppe. Beispiele für Q sind Kohlenwasserstoffreste, Carbonylgruppen, Ätherreste, Estergruppen oder Gruppen mit Hydroxysubstituenten, z.B.



Q kann ferner Stickstoff enthalten. Beispiele dafür sind



Die Substituenten R' bedeuten Wasserstoffatome, Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie sie beispielsweise in Verbindung mit R beschrieben wurden, oder heterocyclische organische Reste, die das Stickstoffatom als Ringatom enthalten, z.B.



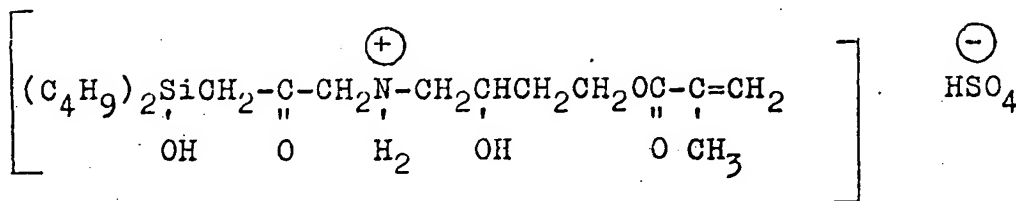
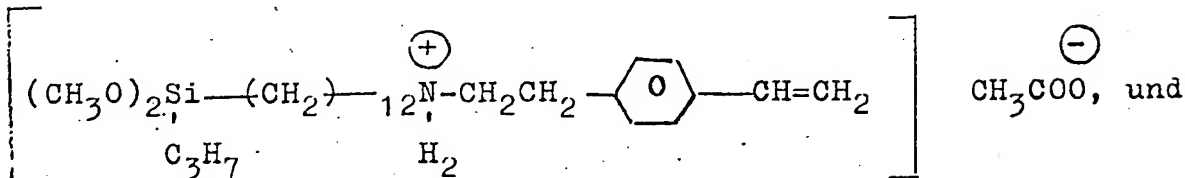
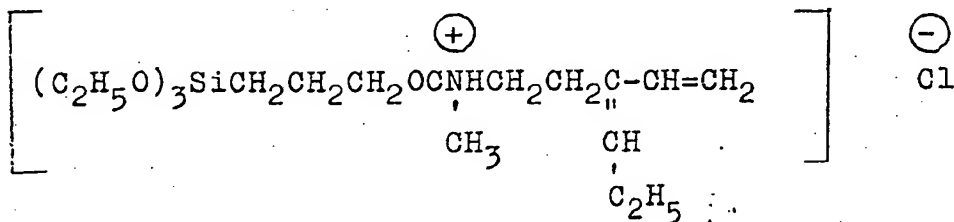
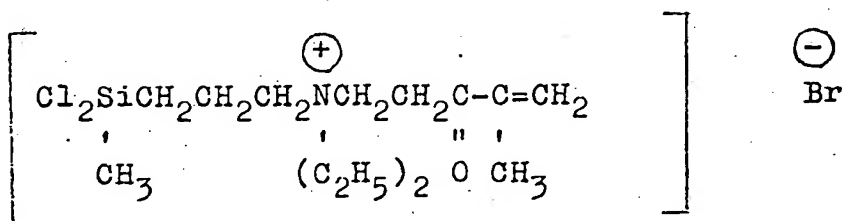
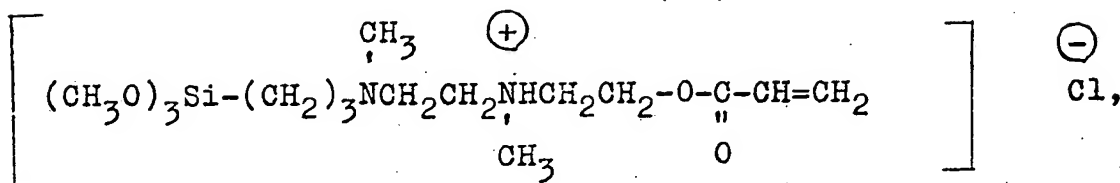
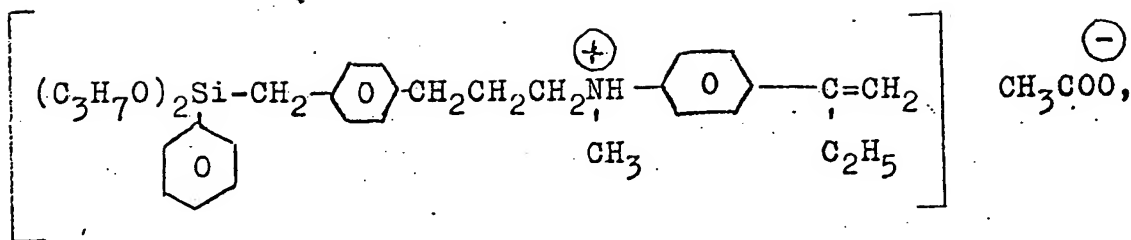
Wenn R' einen solchen heterocyclischen Rest bedeutet, ist m selbstverständlich 1, wenn dagegen R' ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest bedeutet, ist m = 2.

Z bedeutet einen zweiwertigen organischen Rest, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff, und Sauerstoff in Formen, wie sie in Verbindung mit dem Substituenten Q beschrieben wurden, besteht und ausserdem durch eine Doppelbindung gekennzeichnet ist, die mit der Vinylgruppierung konjugiert ist. Z ist mit dem Stickstoffatom über eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung verbunden. Beispiele für solche zweiwertigen Reste sind Arylenreste, Carbonylgruppen und Vinylgruppen.

R'' bedeutet ein Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

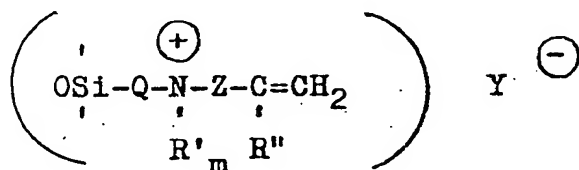
Y bedeutet ein Halogenatom wie Chlor, Brom oder Jod oder andere Säureanionen, z.B. Carboxylatanionen wie Formiat und Acetat, Phosphat, Sulfat, Nitrat und dergleichen.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind :



Die erfindungsgemäßen Verbindungen können durch Umsetzung eines konjugierten ungesättigten Alkylhalogenids mit einem Silan mit Aminofunktion hergestellt werden. Diese Reaktion wird in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Dauer und Temperatur der Umsetzung können in weiten Grenzen schwanken. Eine zweite Herstellungsmethode, die der ersten analog ist, ist die Umsetzung eines silylsubstituierten Alkylhalogenids mit einem konjugierten ungesättigten aliphatischen Amin zu der kationischen Verbindung. Beide Reaktionen werden in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. Dimethylformamid, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyäthan, tert.-Butylalkohol, Isopropanol, Methanol oder Diacetonalkohol durchgeführt. Einige der kationischen Verbindungen werden durch Auflösen des neutralen ungesättigten sekundären oder tertiärenamins in einer Säurelösung, z.B. verdünnter Schwefelsäure, erhalten. Diese Methoden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen werden in den Ausführungsbeispielen im Einzelnen erläutert.

Die kationischen ungesättigten Aminosilane sind in wässrigen Medien in solchem Ausmaß löslich, daß wenigstens 5 gewichtsprozentige Lösungen ohne weiteres erhalten werden. Diese Lösungen können auf feste siliciumhaltige Stoffe durch übliche Methoden, z.B. durch Tauchen, Streichen oder Sprühen, aufgebracht werden. Auf den Oberflächen des in dieser Weise behandelten festen anorganischen Materials liegt dann das Hydrolysat der Formel



worin sämtliche Symbole wie oben definiert sind, gebunden vor.

Zur Erzeugung verstärkter Gegenstände werden die mit dem kationischen Mittel behandelten siliciumhaltigen Stoffe mit Harzen, die in situ aus aliphatisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden, z.B. Polyester-Styrolharzen, verbunden. Da die Grenzfläche zwischen dem Harz und dem siliciumhaltigen Material durch Umsetzung der ungesättigten Gruppen des Harzes und von kationischer Verbindung einerseits und durch Umsetzung von $\equiv\text{SiX}$ -Gruppen und Wasser auf dem festen Material andererseits erzeugt wird, erhalten diese Gegenstände überlegene Festigkeit. Es wird angenommen, daß die verbesserten Eigenschaften eines solchen Verbundstoffs wenigstens zum Teil durch eine Orientierung oder Ausrichtung von Molekülen an der Grenzfläche bedingt ist, die ein Ergebnis ihrer kationischen Natur ist.

Zu den aliphatisch ungesättigten Monomeren, die zur Erzeugung der oben beschriebenen verstärkten Verbundstoffe geeignet sind, gehören beispielsweise Styrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Acrylnitril-Styrol, Isobuten, Styrol-Butadien, Äthylen, Propylen, Vinylacetal, Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Methylmethacrylat und Äthylen-Propylen-Cyclohexadien. Die Polymeren, die durch Polymerisation der aliphatisch ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen erzeugt werden, können starre Stoffe, z.B. Polyesterharze, oder elastomere Stoffe, z.B. Styrol-Butadien-Kautschuk sein und werden als Klasse zweckmäßig als "Vinylpolymere" bezeichnet.

Zu festen siliciumhaltigen Stoffen, die gewöhnlich zur Verstärkung von Vinylpolymeren verwendet werden, gehören beispielsweise Glas in Form von Gewebe, Spinnfäden und Stapelfasern, Siliciumdioxid, Asbest, Glimmer und Quarz. Ein weiterer Vorteil bei Behandlung von faserförmigen Materialien wird dadurch erzielt, daß die kationischen Verbindungen statische Aufladungen der Faser stark verringern, und dadurch die Handhabung von Spinnfäden, Strängen, Vorgarnen und dergleichen erleichtert.

109820/2274

Alternativ zu der Behandlung des festen Verstärkungsmaterials und der anschließenden Erzeugung des Verbundstoffs können die kationischen Verbindungen nach der Erfindung mit den ungesättigten Monomeren zu einem Vinylpolymeren copolymerisiert werden, das dann mit unbehandeltem Verstärkungsmaterial zu dem Verbundstoff vereinigt werden kann. Im allgemeinen enthalten die so hergestellten erfindungsgemäßen Copolymeren 0,5 bis 5 Mol-% kationische Einheiten mit Aminofunktionen. Die Copolymeren werden durch Vinylpolymerisation aus den Monomeren durch Emulsionspolymerisation, Lösungspolymerisation und andere für die Polymerisation des jeweiligen Monomeren bekannte Methode erzeugt. Selbstverständlich müssen die Vinylpolymeren in einem solchen physikalischen Zustand (d.h. erweicht oder geschmolzen) vorliegen, daß das unbehandelte Verstärkungsmaterial damit vereinigt oder zu einem Schichtstoff verbunden werden kann.

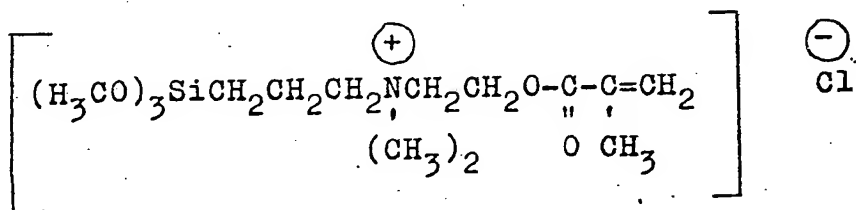
Ausser ihren vorteilhaften Eigenschaften als Kupplungsmittel auf siliciumhaltigen Verstärkungsstoffen sind die kationischen Stoffe nach der Erfindung vorteilhafte Grundiermittel für die Verbindung anderer anorganischer Feststoffe, z.B. von Metallen wie Aluminium oder Stahl, mit den Vinylpolymeren. Wenn die kationischen Stoffe als Überzug auf die Metall- oder Vinylpolymeroberflächen aufgebracht werden und ein Schichtstoff erzeugt wird, wird die Bindung an der Grenzfläche in hohem Maße verstärkt. Die kationischen Copolymeren nach der Erfindung zeigen ebenfalls diese Erhöhung der Bindefestigkeit. Wenn beispielsweise mit Acrylestern copolymerisiert wird, bildet das kationische Acrylat einen dünnen harten Film, der nach dem Härten zäh an üblichen Bauwerkstoffen, z.B. Stahl- oder Keramikoberflächen, haftet.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

Eine Mischung aus 50 g (0,25 Mol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 0,5 g Methyljodid, 50 g (0,32 Mol) 2-(Dimethylamino)-äthylmethacrylat, 100 g Dimethylformamid und 0,5 g Schwefel wird 24 Stunden bei 95°C gehalten. Dann wird durch Titration festgestellt, daß 0,21 Äquivalente Halogenidionen vorliegen. Nach insgesamt 50 Stunden langem Erwärmen auf 95°C zeigt eine Titration, daß 0,25 Äquivalente Halogenidionen vorliegen, worauf die Umsetzung als vollständig angesehen wird.

Das Produkt



ist unter Bildung einer schwach getrübbten schaumigen Lösung, die beständig ist, in Wasser löslich.

Nach der gleichen Arbeitsweise werden weitere organofunktionelle Amine mit verschiedenen organofunktionellen Alkylhalogeniden in 50 %-iger Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt, bis die Titration ergibt, daß wenigstens 95 % der theoretischen Menge an Halogenidionen vorliegen. Die Reaktionsteilnehmer und die Reaktionsbedingungen zeigt Tabelle I (am Ende der Beschreibung).

Die Produkte 1 bis 11, 15 und 16 sind quaternäre Ammoniumhalogenide, die Produkte 12, 13 und 14 dagegen Hydrochloride von sekundären und tertiären Aminen. Die Produkte 15 und 16, die nicht im Rahmen der Erfindung liegen, weisen isolierte endständige ungesättigte Bindungen auf, und wurden als Kupplungsmittel zu Vergleichszwecken hergestellt. Die im Rahmen der Erfindung liegenden Produkte (1 bis 14) weisen endständige ungesättigte Bindungen auf, die durch Konjugation mit Doppelbindungen oder aromatischen Ringen aktiviert sind. Alle Produkte bilden kationische Dispersion in Wasser.

B e i s p i e l 2

Heißgereinigte Glasgewebe (181 (Style E)Glas) wird in 0,2 %-ige wässrige Dispersionen der Reaktionsmischungen von Beispiel 1 (die 50 % Lösungsmittel enthalten) getaucht, die eine Konzentration des kationischen Kupplungsmittels von 0,1 % aufweisen. Das behandelte Glasgewebe wird 1 Stunde an der Luft getrocknet und dann 7 Minuten auf 100°C erwärmt. Das Glasgewebe, das mit Aminhydrochloriden (Produkte 12 und 14) behandelt wurde, wird vor dem Trocknen in 1 %-iger wässriger Ammoniaklösung gespült.

Schichtstoffe oder Lamine werden durch Imprägnieren von 14 Lagen des behandelten Glasgewebes (aufeinanderfolgende Lagen sind gegeneinander um 90 Grad in Kettenrichtung verdreht) mit einem Polyesterharz hergestellt. Die Lamine werden 30 Minuten bei 2,1 kg/cm² (30 psi) und 100°C gehärtet, wodurch Preßfolien entstehen, die eine Dicke von etwa 3 mm (120 mil) aufweisen und etwa 30 Gew.-% des gehärteten Polyesterharzes enthalten. Das für die Lamine verwendete Harz ist eine Lösung von 70 Teilen linearem Polyester in 30 Teilen monomerem Styrol, der eine Lösung von 0,5 Teilen Benzoylperoxid in etwa 7,5 Teilen monomerem Styrol zugesetzt wird. Der lineare Polyester in der Harzmischung

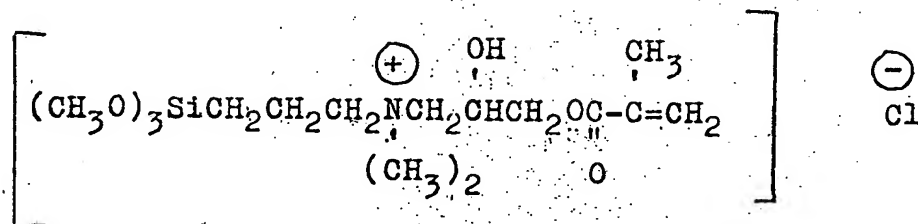
wird aus Phthalsäure und Maleinsäure in äquimolaren Verhältnissen durch Umsetzung mit Polypropylenglycol erhalten. Die 70 %-ige Lösung dieses Polyesters in Styrol hat eine Säurezahl von etwa 35.

Die Biegefestigkeit der Lamine wird nach der Prüfvorschrift U.S. Federal Specification L-P 406 b Method 1031 bestimmt. Ferner wird die Biegefestigkeit von Proben der Lamine ermittelt, die 2 Stunden in siedendes Wasser gelegt und dann trockengewischt wurden. Dies ist ein Test, von dem anerkannt wird, daß er ungefähr einem 1 Monat langen Stehen in Wasser bei Raumtemperatur entspricht. Die Ergebnisse dieses zweiten Tests werden im folgenden mit "2 Stunden-Sieden" bezeichnet. Die 2 Stunden Sieden-Biegefestigkeit, multipliziert mit 100 und dividiert durch die Festigkeit des Laminats, wie es nach dem Pressen erhalten wird, ist als "Prozent Retention" der Laminatfestigkeit angegeben. Die Ergebnisse, die mit in dieser Weise hergestellten Laminen erhalten wurden, zeigt Tabelle II (am Ende der Beschreibung).

Die Werte von Tabelle II zeigen, daß die kationischen Stoffe nach der Erfindung hochwirksame Kupplungsmittel sind, besonders im Vergleich zu kationischen Mitteln, wie den Produkten 15 und 16, die nicht die für die Aktivierung der Doppelbindung erforderliche Konjugation aufweisen. Infolge ihrer stärkeren Bindung an das Glas werden die Verbindungen bevorzugt, bei denen drei hydrolysierbare Gruppen an das Siliciumatom gebunden sind. Erfindungsgemäße Produkte, in denen n 1 oder 2 ist, wie es bei den Produkten 2 und 3 der Fall ist, sind wirksam, jedoch im Vergleich zu den Produkten, bei denen n gleich 3 ist, in geringerem Ausmaß.

B e i s p i e l 3

Eine Mischung aus 18,7 g (0,1 Mol) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 9 g Methylacrylsäure und 10 g Epichlorhydrin in 40 g tert.-Butylalkohol und 0,1 g Schwefel (als Stabilisator) wird 3 Stunden unter Rückfluß gehalten. Durch Titration wird festgestellt, daß 0,1 Moläquivalente Chloridionen vorliegen. Das Produkt hat die Formel



10 ml der Reaktionsmischung werden mit 250 ml 1,2-Dimethoxyäthan vermischt, wodurch sich ein festes Granulat abscheidet. Nach Filtrieren des Feststoffs und Trocknen werden 5 g des reinen Produkts erhalten. Der Feststoff ist in Wasser löslich und hat ein titrimetrisch bestimmtes Äquivalentgewicht von

370/01; Theorie = 365/Cl.

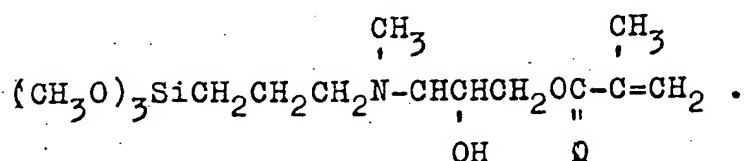
Glasgewebe, das mit einer 0,1 %-igen wässrigen Lösung dieses Produkts behandelt ist, wird mit Polyesterharz zu einem Schichtstoff verbunden und wie in Beispiel 2 beschrieben, auf seine Festigkeit geprüft. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Biegefestigkeit 75 400 x 0,0703 kg/cm²
 2 Stunden Kochen 63 300 x 0,0703 kg/cm²
 % Retention 84 %

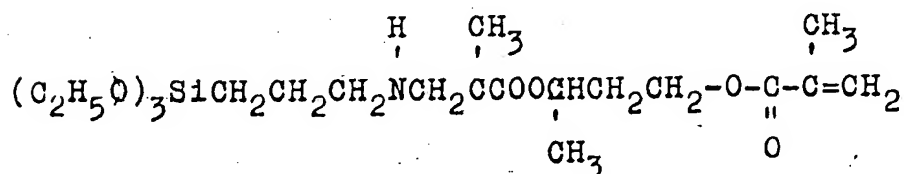
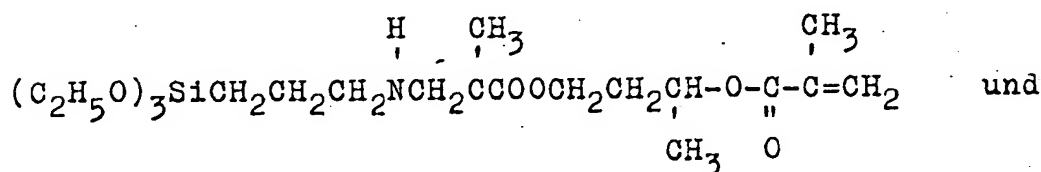
109820/2274

B e i s p i e l 4

Eine Mischung aus 14 g (0,1 Mol) Glycidylmethacrylat und 17 g (0,1 Mol) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ wird bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden besteht das Produkt aus einem klaren viskosen Öl, das keinerlei Epoxygruppen oder freies sekundäres Amin enthält. Durch Gaschromatographie wird festgestellt, daß kein nichtumgesetztes Ausgangsmaterial in dem Produkt vorliegt. Ein Infrarotspektrum zeigt die Methacrylatdoppelbindung und stimmt mit folgende angenommener Struktur überein.

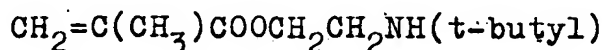
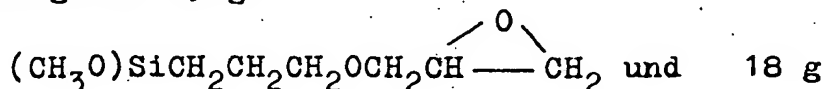


Zur Herstellung eines zweiten nichtionischen Mittels wird eine Mischung aus $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ und 1,3-Butylen-dimethacrylat bei Raumtemperatur reagieren lassen. Nach 2 Tagen haben sich die Verbindungen zu den beiden folgenden Isomeren umgesetzt.



Ausserdem enthält die Reaktionsmischung eine äquivalente Menge des Bisaddukts und eine kleine Menge von nichtumgesetztem Butlyendimethacrylat.

Ein drittes nichtionisches Mittel wird durch Umsetzung einer Mischung von 25 g



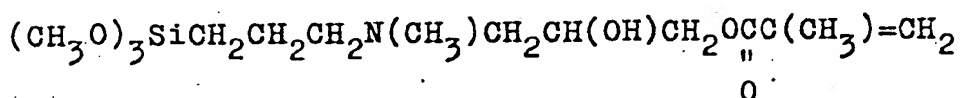
mit 1 g Tris(dimethylaminoäthyl)phenol als Katalysator und 0,2 g Schwefel als Stabilisator bei 100°C während 8 Stunden hergestellt. In dem bernsteinfarbenen öligen Produkt sind nur Spuren von Ausgangsstoffen enthalten und die Methacrylat-Doppelbindung ist erhalten geblieben, wie im Infrarotspektrum nachgewiesen wird. Das Produkt ist in Wasser unlöslich, aber löslich in 50 %-igem wässrigem Aceton oder verdünnter wässriger Salzsäure.

Anteile der vorstehend beschriebenen Produkte werden durch Zusatz von verdünnter wässriger Salzsäure in ihre kationische Form übergeführt. Die übrigen Anteile der Produkte werden zur Erzeugung von nichtionischen Behandlungszubereitungen zu verdünnten wässrigen Acetonlösungen gegeben. Objektträger aus Glas werden durch 15 Minuten langes Eintauchen in die Salzsäure- oder Acetonlösungen und 30 Minuten langes Trocknen bei Raumtemperatur behandelt. Das in Beispiel 2 beschriebene Polyesterharz wird auf die Objektträger aufgetragen und 1 Stunde bei 100°C gehärtet. Die Haftung des gehärteten Polyesters an den behandelten Objektträgern wird qualitativ durch Versuche geprüft, das Harz mit einer Rasierklinge nach der Härtung und nach 3 Tage langem Eintauchen in Wasser zu entfernen.

Es wird gefunden, daß die kationischen Formen (Chloride) sehr gute Kupplungsmittel sind (das Harz haftet fest an dem Glas selbst nach 3 Tagen in Wasser) während mit der nichtionischen Form der Produkte (aus Aceton aufgebracht) nur eine begrenzte Erhöhung der Haftung erzielt wird, die nach Liegenlassen in Wasser verlorenght.

B e i s p i e l 5

Die Bedeutung des kationischen Charakters der erfindungsgemäßen Verbindungen zeigt folgender Versuch. Die wie in Beispiel 4 beschrieben hergestellte Verbindung



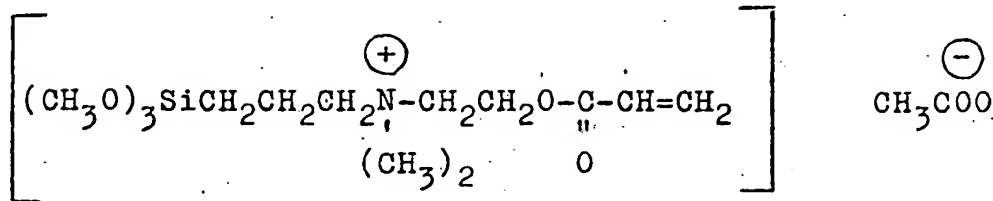
wird aus Isopropanol/Wasser, verdünnter wässriger Essigsäure und verdünnter wässriger Salzsäure auf Glasgewebe aufgebracht. Aus dem Gewebe werden mit Polyesterharz Lamine oder Schichtstoffe hergestellt, die wie oben getestet werden. Der kationische Charakter des Amins nimmt in folgender Reihenfolge zu.

Lösung von Aminosilan-Kupplungsmittel	Laminat-Eigenschaften		
	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	% Retention	
	trocken	2 Stdn. Kochen	
0,1 % Isopropanol-Wasser	3880	2120	54
0,5 % Isopropanol-Wasser	5220	3480	67
0,1 % verdünnte Essigsäure	5418	4470	88
0,1 % verdünnte Salzsäure	5655	4395	78

Es ist zu ersehen, daß die kationischen Mittel der gleichen, aus der nichtionischen Isopropanol-Wasser-Lösung aufgebraachten Verbindung überlegen sind. Selbst eine 5-fache Erhöhung der Menge an Kupplungsmittel in der Isopropanol-Wasser-Lösung ergibt nicht die gleiche Verbesserung wie die schwächere der beiden kationischen Formen, nämlich das Acetatsalz. Ein Vergleich der Naßfestigkeitsretentionswerte der Lamine zeigt ebenfalls die Überlegenheit der kationischen Form.

B e i s p i e l 6

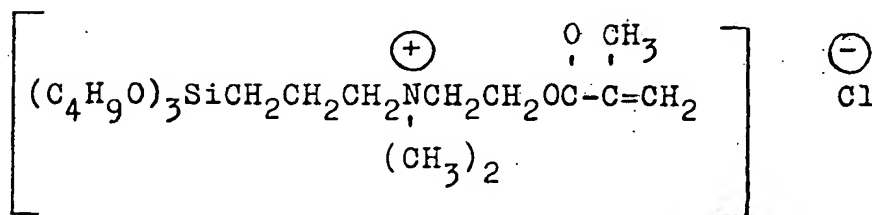
Wenn 2 bis 3 Mol-%



mit Butadien zu einem Elastomeren copolymerisiert werden und der Copolymerkautschuk dann an unbehandeltes Reifencordglasgewebe durch übliche Methoden der Kautschukindustrie gebunden wird, wird ein verstärktes Kautschukerzeugnis mit erhöhter Festigkeit erhalten.

B e i s p i e l 7

Wenn 1 bis 5 Mol-%



mit 95 bis 99 Mol-% einer Mischung aus Äthylacrylat und Methylmethacrylat als 40 %-ige Lösung in Äthylenglycolmono-

äthylätheracetat copolymerisiert wird, wird ein klares Acrylcopolymeres erhalten, das als Film auf Metalloberflächen aufgetragen und bei 150°C eingebrannt wird, wodurch ein klarer harter Überzug mit verbesserter Haftung und Lösungsmittelbeständigkeit entsteht.

B e i s p i e l 8

Zum Nachweis der antistatischen Eigenschaften der kationischen Verbindungen nach der Erfindung beim Auftrag auf Glasfasern werden Bündel von Glasfasern in eine 1 %-ige Lösung des Produkts 1 von Beispiel 1 getaucht. Der Widerstand der Glasfaser wird bestimmt und als $\log r$ angegeben. Zum Vergleich wird der gleiche Test mit Glasfasern durchgeführt, die mit $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, einem im Handel erhältlichen Silankupplungsmittel behandelt wurden. Die Ergebnisse sind nachstehend aufgeführt.

<u>Kupplungsmittel</u>	<u>$\log r$</u>
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \oplus \\ \ominus \\ \text{Cl} \end{array} $	8,01
$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{OCC}=\text{CH}_2 \end{array} $	10-12

Der niedrigere logarithmische Wert, der durch Verwendung des kationischen Produkts nach der Erfindung erzielt wird, zeigt die bessere Entladung, die die Handhabung der Glasfaern erleichtert.

~~- neue Seite 19 -~~

/9

Tabelle I

Produkt	Amin	
	Formel	Menge, g
1	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	50
2	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	80
3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	45
4	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4
5	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2
6	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2
7	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	16
8	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4

109820/2274

Tabelle I (Fortsetzung)

Formel	Halogenid Menge, g	Lösungs- mittel	Bedingungen	
			Temp. (°C)	Zeit Std.
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	50	Dimethyl- formamid	95	50
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	75	1-Methoxy- 2-propanol	110	20
$(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$	35	1-Methoxy- 2-propanol	110	20
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	5	t-Butyl- alcohol	100	1
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Br}$	3	1,2-Dimeth- oxyäthan	50	0.5
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{I}$	3	1,2-Dimethoxy- äthan	25	8
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$	17	Dimethyl- formamid	95	40
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	5	t-Butyl- alcohol	100	1

- neue Seite 20 -

21

Tabelle I (Fortsetzung)

Produkt	Formel	Amin	Menge, g
9	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$		20
10	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$		2
11	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{t-C}_4\text{H}_9)$		2
12	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$		18
13	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$		2.2
14	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$		4.4
15	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$		10
16	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$		15

108820/2274

Tabelle I (Fortsetzung)

Formel	Halogenid Menge, g	Lösungs- mittel	Bedingungen	
			Temp. (°C)	Zeit Std.
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	15	t-Butyl- alcohol und Dimethyl- formamid	125	10
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	1.5	1-Propanol	100	1
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Br}$	3	1,2-Dimeth- oxyäthan	90	1
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	13	2-Methoxy- äthanol	110	0.5
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	1.5	2-Methoxy- äthanol	90	1
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	3.1	2-Methoxy- äthanol	90	0.5
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	8	Methanol	68	2
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	20	2-Methoxy- äthanol	115	20

Tabelle II

Laminat-Eigenschaften

Biegefestigkeit, kg/cm²

2 Stdn.

trocken kochen

Retention, %

Produkt	Formel des Kupplungsmittels auf Glasgewebe	6,348	5,568	88
1	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$			
2	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3,620	1,300	36
3	$\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	4,180	2,280	55
4	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	6,065	5,630	93
5	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	5,520	5,340	96
6	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	5,335	5,270	98
7	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	5,900	5,555	94
8	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	5,000	5,010	100
9	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	--	--	--

Tabelle II (Fortsetzung)

Laminat-Eigenschaften
Biegefestigkeit, kg/cm²

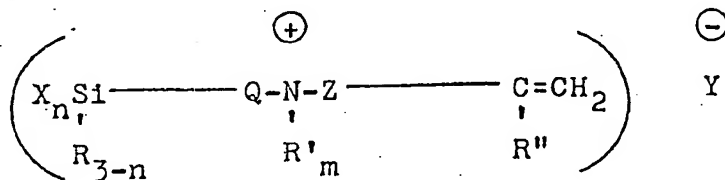
Produkt	Formel des Kupplungsmittels auf Glasgewebe	2 Stdn.		Retention, %
		trocken	Kochen	
10	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (+)	6,070	5,625	93
11	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{NH}(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (+)	5,600	4,510	81
12*	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (+)	6,420	6,095	95
13	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (+)	6,260	5,495	89
14*	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ H (+)	6,120	5,675	93
15	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (+)	1,645	717	43
16	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ (+)	2,325	1,300	56
Kontrolle	Kein Kupplungsmittel auf Glas	2,720	864	32

* behandeltes Glas wurde in verdünnter wässriger Ammoniaklösung gespült.

109820/2274

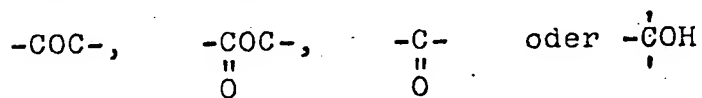
Patentansprüche

1. Verbundstoff, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vinylpolymeres an ein festes anorganisches Material gebunden ist, dessen Oberfläche vor der Verbindung mit dem Vinylpolymeren mit einem Überzug aus einem Stoff der Formel



dessen Hydrolysaten oder partiellen Hydrolysaten versehen ist, worin

- X die Hydroxygruppe oder einen hydrolysierbaren Rest;
 R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
 n 1, 2 oder 3;
 Q einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, der Sauerstoff in Form von Gruppen



oder einen Stickstoff in Form von R''N- Gruppen enthält;

- R' ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen heterocyclischen organischen Rest, der das Stickstoffatom als Ringatom enthält;

m 1 oder 2;

- Z einen zweiwertigen organischen Rest, der eine mit der

Gruppierung $\begin{array}{c} -C=CH_2 \\ | \\ R'' \end{array}$ konjugierte Doppelbindung auf-

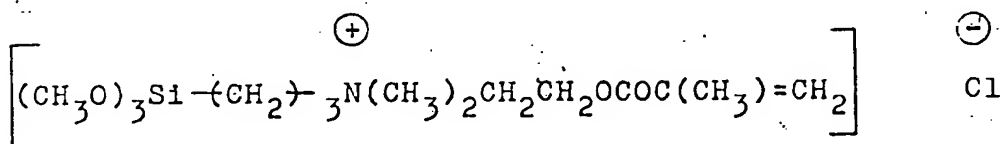
weist und mit dem Stickstoffatom über eine C-N-Bindung verbunden ist;

R'' ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und

X ein Säureanion bedeutet.

2. Verbundstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylpolymere ein gehärtetes Polyesterharz und das feste^{an}organische Material siliciumhaltig und insbesondere ein Glasfasererzeugnis ist.

3. Verbundstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Glasfasererzeugnis mit einem Stoff der Formel



überzogen ist.

4. Erzeugnis aus einem festen anorganischen Material insbesondere für die Herstellung des Verbundstoffs nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des festen anorganischen Materials mit einem Stoff der in Anspruch 1 angegebenen Formel, dessen Hydrolysaten oder partiellen Hydrolysaten überzogen ist.

5. Erzeugnis nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Material ein Glasfasererzeugnis ist.

$$\begin{array}{c} \oplus \\ -\text{OSi}-\left(\text{CH}_2\right)-_3\underset{\ominus}{\overset{\oplus}{\text{N}}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$$

109820 / 2274